

(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 130 062 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
05.09.2001 Patentblatt 2001/36

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C09B 5/62

(21) Anmeldenummer: 01101319.0

(22) Anmeldetag: 20.01.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 05.02.2000 DE 10005186

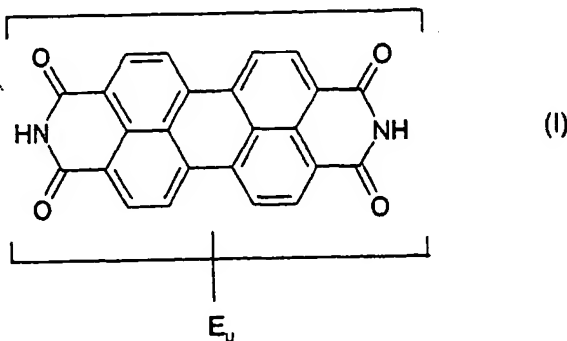
(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Weber, Joachim, Dr.  
65929 Frankfurt am Main (DE)
- Wilker, Gerhard  
64546 Mörfelden-Walldorf (DE)
- Urban, Manfred  
65205 Wiesbaden (DE)
- Böhmer, Martin  
61267 Neu-Anspach (DE)
- Dietz, Erwin, Dr.  
61462 Königstein (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid in transparenter Pigmentform

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung transparenter Perylimid-Pigment der Formel (I)



worin

u ein Wert von 0 bis 8 hat, und wenn  $u > 0$  ist,  
E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern  $u > 1$  ist, ggf. eine Kombination davon darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Perylimid-Rohpigment in einem flüssigen Medium auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm naßvermahlt und das erhaltene Pigment isoliert.

EP 1 130 062 A2

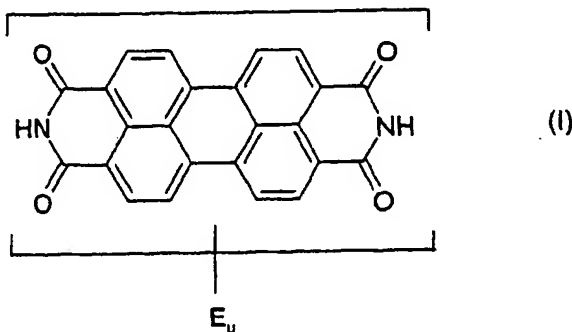
## Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein besonders umweltfreundliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von transparenten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid-Pigmenten gemäß Formel (I), worin

5

10

15



20

u eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn  $u > 0$  ist,

E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern  $u > 1$  ist, ggf. eine Kombination davon darstellt.

25

[0002] Bei der Pigmentierung von Automobillacken, insbesondere den Metalliclacken, werden Pigmente benötigt, die bei hoher Transparenz und reinem Farbton farbstärke und hochglänzende Lackierungen ergeben. Die Farbkonzentrate und die Lacke müssen niedrigviskos sein und dürfen keine Strukturviskosität zeigen. Außerdem werden sehr gute Echtheiten, insbesondere gute Wetterechtheit, verlangt.

30

[0003] Organische Pigmente fallen je nach Syntheseweg bei ihrer Herstellung in grobkristalliner oder feinteiliger Form an. Grobkristallin anfallende Rohpigmente müssen vor ihrer Anwendung feinverteilt werden. Solche Feinverteilungsprozesse sind beispielsweise Roll- oder Schwingmahlungen, die naß oder trocken, mit oder ohne Mahlhilfsmittel wie beispielsweise Salz, ausgeführt werden, Knetungen, Umküpungen, Umfällungen aus beispielsweise Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure (acid pasting) und Suspendieren in beispielsweise Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure (acid swelling).

35

Sowohl die aus einer Synthese als auch die aus einer bislang bekannten Feinverteilung feinteilig anfallenden Präpigmente können im Falle des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimids (nachstehend Perylimid genannt) nicht direkt als Pigmente eingesetzt werden, da sie bei der Aufarbeitung und vor allem bei der Trocknung sehr stark zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten neigen, was zu schlechter Dispergierbarkeit führt, die beispielsweise einen Verlust an Farbstärke bewirkt. Außerdem zeigen Perylimidpigmente eine sehr starke Neigung zur Flokkulation in Lacken. Beides führt zu anwendungstechnischen Eigenschaften, die den heutigen Ansprüchen nicht mehr genügen.

40

[0004] Perylimid wird als organisches Marron- bis Rotviolett pigment (C.I. Pigment Violet 29, C.I.Nr. 71129) seit langem verwendet. Auch die Eignung der halogenierten Derivate als Pigmente ist bekannt. Das Rohpigment wird entweder durch Reaktion von 1,8-Naphthalindicarbonsäureimid in Alkalihydroxidschmelzen und anschließender Oxidation der gebildeten Leukoform, wie beispielsweise in EP-A-0 123 256 beschrieben, oder durch Kondensation von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder ihrer Anhydride oder Carbonsäuresalze (im folgenden Persäure genannt) mit Ammoniak hergestellt, wie beispielsweise in DE-A-386 057 beschrieben. Die Herstellung der halogenierten Derivate wird beispielsweise in der EP-A-0 260 648 beschrieben. Zur Überführung der so erhaltenen Perylimide in eine coloristisch brauchbare Pigmentform werden folgende Verfahren beschrieben:

45

[0005] Die DE-A-16 19 531 beschreibt die Überführung von rohem Perylimid in ein Pigment durch Mahlung in inerten organischen Lösemitteln und Trocknung aus dem Lösemittel. Das Verfahren ist kostspielig, da es einen hohen apparativen Aufwand benötigt, außerdem muß das Lösemittel regeneriert werden.

50

[0006] Die DE-A-20 43 820 beschreibt ein Naßmahlverfahren in wäßrig alkalischem Medium. Die unter den angegebenen Bedingungen erhältlichen Pigmente genügen jedoch nicht mehr den heutigen Anforderungen.

55

[0007] Die DE-A-23 16 536 beschreibt ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Perylimidpigmenten durch Trockenmahlung des Rohpigments und anschließendem Desagglomerations- und Rekristallisationsschritt durch entweder Finish in Gegenwart von Aminen oder Amiden oder Suspendieren des Mahlguts in Schwefelsäure (acid swelling). Die verwendeten Amine oder Amide können zu Unverträglichkeiten in manchen Anwendungen führen, so daß die Pigmente nicht universell einsetzbar sind.

[0008] Die DE-A-28 51 752 beschreibt ein mehrstufiges Verfahren zur Konditionierung von organischen Pigmenten,

unter anderem wird auch Perylimid als Beispiel genannt: Es wird eine Trockenmahlung in Gegenwart von geringen Mengen Säure durchgeführt, in einem zweiten Schritt schließt sich eine Rekristallisation der während der Mahlung gebildeten Agglomerate durch einen Lösemittelfinish an. Die Trockenmahlung in Gegenwart von Säure stellt extreme Anforderungen an das Material der verwendeten Mahlaggregate, außerdem ist eine Belastung der Umwelt und des Bedienpersonals durch Staub in der Praxis kaum auszuschließen.

[0009] Die EP-A-0 039 912 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Perylimiden sowie davon abgeleitete Halogenierungsprodukte in Pigmentform, indem das Rohpigment über die Stufe des Sulfats gereinigt und feinverteilt wird, anschließend eine Trockenmahlung zur Desagglomeration und dann gegebenenfalls ein Lösemittelfinish durchgeführt wird. Es handelt sich um ein mehrstufiges Verfahren, bei dem große Mengen Schwefelsäure anfallen und entsorgt werden müssen.

[0010] Die EP-A-0 366 062 offenbart ein Verfahren zur Herstellung halogenierter Perylimide und Mischkristalle von halogenierten Perylimiden mit hoher Deckkraft.

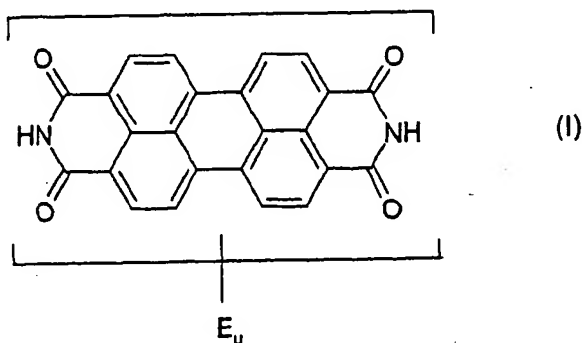
[0011] Nach DE 40 07 728 werden feinverteilte Perylimidpigmente einer Konditionierung in Gegenwart von organischen Lösemitteln unterworfen. Es handelt sich um ein zweistufiges Verfahren. Die bevorzugte Ausführungsform beschreibt die Verwendung von Carbonsäureestern, die nach dem Finish verseift und ins Abwasser abgegeben werden.

[0012] Die EP-A-0 678 559 beschreibt ein zweistufiges Verfahren zur Feinverteilung von Rohpigmenten. Zunächst wird eine Trockenmahlung durchgeführt, anschließend eine Naßmahlung. Letztere wird zur Dispergierung des agglomerierten Mahlguts benötigt. Die zweistufige Verfahrensweise führt zu erhöhten Kosten und zu langen Produktionscyclen, die Trockenmahlung ist mit den beschriebenen Nachteilen behaftet.

[0013] Es bestand das Bedürfnis, transparente Perylimid-Pigmente in einfacher, kostengünstiger und ökologisch einwandfreier Weise herzustellen.

[0014] Es wurde gefunden, daß man transparente Perylimid-Pigmente gemäß Formel (I) mit günstigen coloristischen und rheologischen Eigenschaften in einfacher und ökologisch einwandfreier Weise aus Perylimid-Rohpigmenten durch eine spezielle Perlmahlung mit hoher Energiedichte herstellen kann.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung transparenter Perylimid-Pigment der Formel (I)



worin

u eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn  $u > 0$  ist,

E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern  $u > 1$  ist, ggf. eine Kombination davon darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Perylimid-Rohpigment in einem flüssigen Medium auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm naßvermahlt und das erhaltene Pigment isoliert.

[0016] Dabei können die Perylimid-Rohpigmente sowohl über den Weg der Reaktion von 1,8-Naphthalindicarbonsäureimid in Alkalihydroxidschmelzen und anschließender Oxidation der Leukoform als auch durch Kondensation von Persäure, wie vorstehend definiert, mit Ammoniak hergestellt worden sein.

[0017] Die aus der Synthese erhältlichen grobkristallinen Perylimid-Rohpigmente oder feinkristallinen Perylimid-Präpigmente können als Pulver oder vorteilhafterweise mit oder ohne Zwischenisolierung als Suspension oder in Form eines bei der Synthese anfallenden feuchten Presskuchens ohne weitere Trocknung der Naßmahlung zugeführt werden. Es ist auch möglich, die Perylimid-Rohpigmente zu reinigen, z.B. durch eine Umkristallisation aus oder durch Ausrühren mit beispielsweise Schwefelsäure.

**[0018]** Die erfindungsgemäße Herstellung transparenter Perylimid-Pigmente gelingt überraschenderweise ohne eine vorherige Trockenmahlung. Für die Durchführung der erfindungsgemäßen Naßmahlung sind z.B. Rührwerkskugelmühlen geeignet, die zum diskontinuierlichen und kontinuierlichen Arbeitsablauf ausgelegt sind, mit zylinderförmigem oder hohlzylinderförmigem Mahlraum in horizontaler oder vertikaler Bauweise, und die mit einer spezifischen Leistungsdichte von über 1,0 kW pro Liter Mahlraum betrieben werden können, wobei deren Rührwerksumfangsgeschwindigkeit über 12 m/s beträgt. Durch die bauliche Ausführung wird sichergestellt, dass eine ausreichende Mahlenergie auf das Mahlgut übertragen wird. Dafür geeignete Mühlen sind beispielsweise in der DE-PS 3 716 587 beschrieben. Ist die Mahlintensität der Mühle zu gering, so werden die guten, erfindungsgemäßen Eigenschaften, insbesondere die hohe Transparenz und Farbstärke und hervorragende Coloristik der Pigmente nicht erreicht. Die pro Zeiteinheit vom Rührwerk abgegebene Energie wird als Zerkleinerungsarbeit und als Reibungsenergie in Form von Wärme auf das Mahlgut übertragen. Zur problemlosen Abführung dieser großen Wärmemenge muß durch konstruktive Vorkehrungen das Verhältnis von Mahlraum zu Mahloberfläche (Kühlfläche) möglichst klein gehalten werden. Bei hohen Durchsätzen wird im Kreislauf gemahlen, und die Wärme wird überwiegend über das Mahlgut nach außen abgeführt. Als Mahlkörper dienen Kugeln aus Zirkonoxid, Zirkonmischoxid, Aluminiumoxid oder Quarz vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm; zweckmäßig werden solche mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,9 mm, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mm, verwendet.

Beim Einsatz von kontinuierlichen Rührwerkskugelmühlen zum Feinvermahlen erfolgt die Abtrennung der Mahlkörper vom Mahlgut vorzugsweise durch Zentrifugalabscheidung, so daß die Trennvorrichtungen von den Mahlkörpern praktisch nicht berührt werden, wodurch man Verstopfungen derselben weitgehend verhindern kann. Die Rührwerkskugelmühlen werden hierbei mit hohem Mahlkörperfüllgrad betrieben. Bei den kontinuierlichen Rührwerkskugelmühlen wird der Mahlraum praktisch vollständig mit Mahlkörpern ausgefüllt.

**[0019]** Die Mahlung kann in einem wäßrigen, wäßrig-organischen oder organischen Medium durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Mahlung ohne Zusatz von Lösemitteln im wäßrig-alkalischen oder neutralen pH-Bereich durchgeführt. Die Pigmentkonzentration im Mahlgut ist abhängig von der Rheologie der Suspension. Sie sollte bei oder unter 30 Gew.-% liegen, im allgemeinen 5 bis 25 Gew.-% betragen, vorzugsweise zwischen 7,5 und 20 Gew.-% sein.

**[0020]** Die Mahldauer ist abhängig von den Feinheitsanforderungen für das jeweilige Anwendungsgebiet. Deshalb liegt die Verweilzeit des Mahlguts in der Rührwerkskugelmühle je nach geforderter Feinheit im allgemeinen zwischen 5 und 60 Minuten. Sie beläuft sich normalerweise auf eine Dauer von 10 bis 45 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten.

**[0021]** Die Mahlung wird vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, zweckmäßig bei einer Temperatur zwischen 10 und 60°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C durchgeführt.

**[0022]** Als flüssiges Mahlmedium werden zweckmäßig Wasser, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanole, vorteilhaft mit Wasser mischbare Alkanole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol, Alkylhexanole, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin; cyclische Alkanole wie z.B. Cyclohexanol; C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Dialkylketone wie z.B. Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon oder Methyläthylketon; Ether und Glykolether wie z.B. Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Ethyldiglykol, Methoxypropanol oder Methoxybutanol; aliphatische Säureamide wie z.B. Dimethylacetamid oder Dimethylformamid; cyclische Carbonsäureamide wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Valero- und Caprolactam, heterocyclische Basen wie z.B. Pyridin, Morpholin oder Picolin; sowie Dimethylsulfoxid oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser verwendet. Besonders bevorzugt sind Wasser und Lösungen von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen in Wasser.

**[0023]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid in transparenter Pigmentform hergestellt, indem man von Persäure, wie vorstehend definiert, und Ammoniak ausgeht und pro Mol Persäure die mindestens 2-fach molare Menge Ammoniak und eine mindestens 3-fache Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Persäure, einsetzt, die Reaktion bei einer Temperatur von 50 bis 200°C durchführt und, vorzugsweise ohne Zwischenisolierung, das erhaltene Rohpigment in einem flüssigen Medium, wie vorstehend beschrieben, auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm naßvermahlen und das erhaltene Pigment isoliert. Dabei kann die Persäure in trockener Form oder als Preßkuchen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird eine 5- bis 15-fache, insbesondere eine 6- bis 10-fache Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Persäure, eingesetzt. Vorzugsweise wird eine 2,5- bis 10-fach molare Menge, insbesondere 3- bis 6-fach molare Menge, Ammoniak pro Mol Persäure eingesetzt. Der Ammoniak wird vorzugsweise in wäßriger Lösung zugegeben, kann aber auch gasförmig eingeleitet werden. Die Umsetzung der Persäure mit Ammoniak erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 100 und 180°C, gegebenenfalls unter Druck. Nach Beendigung der Umsetzung wird überschüssiger Ammoniak zweckmäßigerweise abdestilliert, vorteilhaft bei Normaldruck und bis zum Erreichen von etwa 100°C am Destillationsübergang. Obwohl es vorteilhaft ist, allen überschüssigen Ammoniak vor dem Mahlprozeß zu entfernen, kann der Ammoniak auch erst später entfernt werden, beispielsweise nach dem Mahlprozeß oder erst bei der Isolierung des Pigments.

Der abdestillierte Ammoniak kann wieder für eine nächste Kondensationsreaktion eingesetzt werden.

Gegebenenfalls wird vor der Naßmahlung und/oder vor der Filtration mit etwas Säure neutralisiert, um Geruchsbelästigungen auszuschließen.

**[0024]** Das Mahlgut kann außer der flüssigen Phase und dem Rohpigment noch Hilfsmittel, wie z.B. Tenside, Pigmentdispergatoren, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie oder eine Kombination davon enthalten.

**[0025]** Die Zugabe der vorstehend genannten Hilfsmittel kann in einem oder mehreren beliebigen Zeitpunkten im Verlauf des gesamten Pigmentherstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise vor der Kondensation oder vor der Naßmahlung, aber auch während der Kondensation, während der Naßmahlung, vor oder während der Isolierung, vor oder während der Trocknung oder zum trockenen Pigment (Pulver oder Granulat), auf einmal oder in mehreren Portionen. Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Rohpigment, betragen.

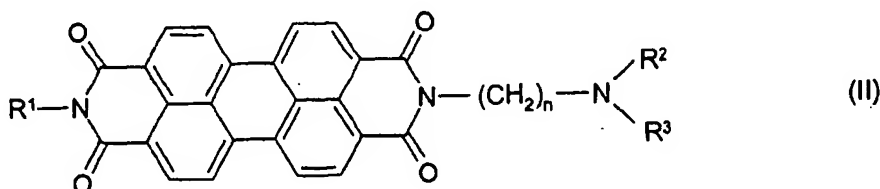
**[0026]** Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht. Bevorzugt sind solche Tenside oder Mischungen von Tensiden, die bei der Destillation des Ammoniaks und bei der Naßmahlung nicht schäumen.

**[0027]** Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisäthionate, Alkylphenylsulfonate, Alkylphenylthioisulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Fettsäureamidpolyglykoethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykoethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, z.B. Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, z.B. Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, z.B. Abietinsäure, alkalilösliche Harze, z.B. kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.

**[0028]** Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminopolyglykoether, Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationaktiven Substanzen in Betracht.

**[0029]** Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propylbetaine, Phosphorsäureester von Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykoether in Betracht.

**[0030]** Als Pigmentdispergatoren können Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



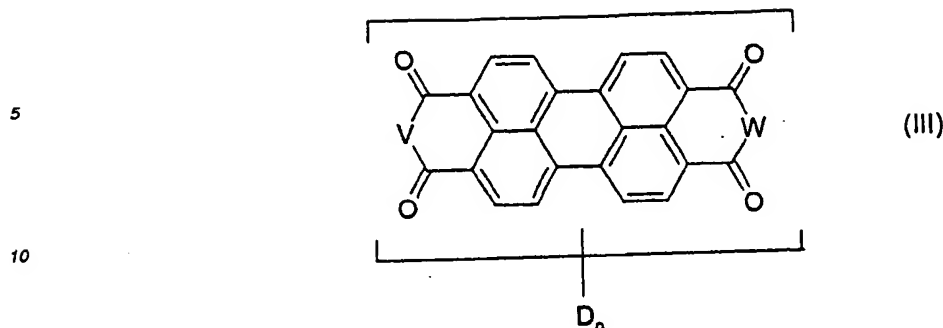
eingesetzt werden, in welcher

**R<sup>1</sup>** ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder Aminogruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, die durch 1 bis 4 Chlor- oder Bromatome, eine Phenyl-, Cyano-, Hydroxy-, Carbamoyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe substituiert sein kann oder perfluoriert oder teilfluoriert ist;

**R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>** unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy sein können oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält; und

**n** eine Zahl von 1 bis 6 ist;

und/oder es werden Verbindungen mit der allgemeinen Formel (III)



eingesetzt, in welcher

V einen bivalenten Rest  $-O-$ ,  $>NR^4$  oder  $>NR^5 \cdot Y^- X^+$ ,

W den bivalenten Rest  $>NR^5 \cdot Y^- X^+$  bedeutet,

O eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn  $o > 0$  ist,

20 D ein Chlor- oder Bromatom und, sofern  $o > 1$  ist, ggf. eine Kombination davon darstellt,

$R^4$  für ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1-C_{18}$ -Alkylgruppe, insbesondere  $C_1-C_4$ -Alkyl, oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder Phenylazo ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

25  $R^5$  für eine  $C_1-C_{18}$ -Alkylengruppe steht, die innerhalb der C-C-Kette durch ein Brückenglied aus der Reihe  $-O-$ ,  $-NR^6-$ ,  $-S-$ , Phenylen,  $-CO-$ ,  $-SO_2-$  oder  $-CR^7R^8-$  oder eine chemisch sinnvolle Kombination davon ein- oder mehrfach unterbrochen sein kann und in dem die Reste  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe sind, die unsubstituiert oder durch einen heterocyclischen Rest, vorzugsweise vom Imidazol- oder Piperazin-Typ, substituiert sein kann,

oder  $R^5$  für eine Phenylengruppe steht, die unsubstituiert oder durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

30  $Y^-$  einen der anionischen Reste  $-SO_3^-$  oder  $-COO^-$  bedeutet, und

$X^+$  die Bedeutung  $H^+$  oder das Äquivalent

35

$$\frac{M^{m+}}{m}$$

eines Metallkations aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente hat, wobei  $m$  eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist,

40 oder ein Ammoniumion  $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$  definiert, wobei die Substituenten  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe aus der Reihe  $C_1-C_{30}$ -Alkyl,  $C_2-C_{30}$ -Alkenyl,  $C_5-C_{30}$ -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch  $C_1-C_6$ -alkyliertes Phenyl oder eine (Poly)alkylenoxygruppe



sind,

in der  $R^{80}$  für Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl steht und  $k$  eine Zahl von 1 bis 30 ist;

und worin als  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch

55 Amino, Hydroxy und/oder Carboxy substituiert sein können;

oder wobei die Substituenten  $R^9$  und  $R^{10}$  zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome enthält, bilden können;

oder wobei die Substituenten  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges

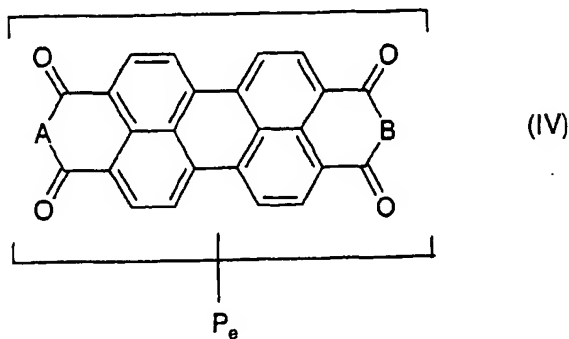
aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankon-  
densiert sind, bilden können;

und/oder es werden Verbindungen mit der allgemeinen Formel (IV)

5

10

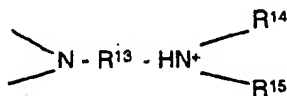
15



20 eingesetzt, in welcher

A einen kationischen bivalenten Rest der Formel

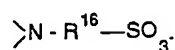
25



30

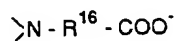
B

und  
einen anionischen bivalenten Rest der Formel



35

oder



40

e

P

R<sup>13</sup>

45

R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup>R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup>

50

R<sup>16</sup>

bedeutet,

eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn e > 0 ist,

ein Chlor- oder Bromatom und, sofern e > 1 ist, ggf. eine Kombination davon darstellt,

für eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylengruppe, eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylengruppe oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Arylen-  
gruppe steht,

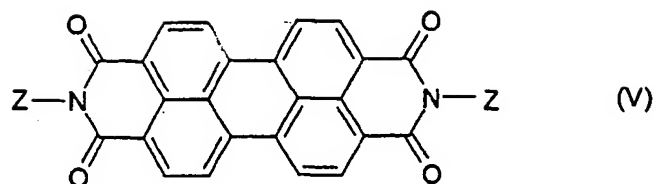
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten C<sub>1</sub>-  
C<sub>20</sub>-Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest bedeuten oder

zusammen mit dem angrenzenden N-Atom ein heterocyclisches Ringsystem bilden, das ggf. noch  
weitere ringangehörige Heteroatome, N, S und/oder O enthält und an das ggf. zusätzliche Ringe an-  
kondensiert sind, und

eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylengruppe darstellt;

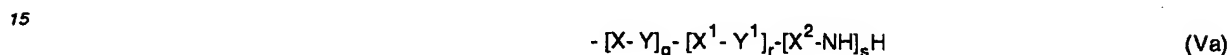
und/oder es werden Verbindungen mit der allgemeinen Formel (V)

55



10 eingesetzt, in welcher die beiden Reste Z gleich oder verschieden sind und Z die Bedeutung Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup> oder Z<sup>4</sup> hat, mit der Maßgabe, daß beide Reste Z nicht gleichzeitig Z<sup>4</sup> sind, wobei

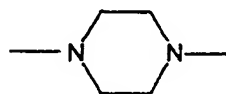
Z<sup>1</sup> ein Rest der Formel (Va) ist,



20 worin  
X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest oder einen C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylrest bedeuten, der durch 1 bis 4 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste, Hydroxyreste, Hydroxyalkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder durch 1 bis 2 weitere C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylreste substituiert sein kann;

Y und Y<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine NH-, -O-, N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-Gruppe, oder

25



30 bedeuten;

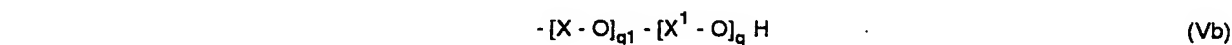
q eine Zahl von 1 bis 6;

r und s unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 6, wobei r und s nicht gleichzeitig Null sind;

und worin

35

Z<sup>2</sup> ein Rest der Formel (Vb) ist,



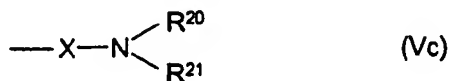
worin  
q1 eine Zahl von 0 bis 6;

und worin

45

Z<sup>3</sup> ein Rest der Formel (Vc) ist,

50



55 worin

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder



perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy sein können, oder zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält; und

X die oben genannte Bedeutung hat;

und worin

Z<sup>4</sup> Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl ist, wobei der Phenylring und die Alkylgruppe durch ein oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN, OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Carbamoyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein können, der Phenylring auch durch NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup> substituiert sein kann, wobei R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> die oben genannte Bedeutung haben, oder die Alkylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert ist.

[0031] Vorzugsweise wird das Pigment direkt nach der Naßmahlung isoliert. Es ist aber möglich, eine Nachbehandlung (Finish) mit Wasser und/oder einem organischen Lösemittel durchzuführen, beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 180°C. Es ist auch möglich, die nach der Mahlung vorliegenden Pigmentsuspensionen einzudampfen oder sprühzutrocknen, so daß eine Filtration entfallen kann.

[0032] Die Herstellung der Perylimid-Pigmente nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt im wesentlichen ohne Abfallprodukte. Die wenigen Chemikalien können weiterverarbeitet oder wieder vollständig regeneriert werden.

[0033] Es war überraschend und nicht vorhersehbar, daß die Herstellung von transparenten Perylimid-Pigmenten in dieser einfachen und technisch eleganten Weise ohne ökologische Probleme möglich ist, da nach den bekannten Verfahren die Herstellung von transparenten Perylimid-Pigmenten nur in mehrstufigen Prozessen und/oder mit erheblichen ökologischen Belastungen gelingt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Perylimid-Pigmente sind in ihren coloristischen und anwendungstechnischen Eigenschaften den nach bekannten Verfahren hergestellten Pigmenten deutlich überlegen.

Mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Perylimid-Pigmenten können Automobillacke, insbesondere Metalliclacke mit hoher Pigmentkonzentration hergestellt werden. Es werden transparente und glänzende Lackierungen mit sehr guter Überlackierbarkeit und Wetterechtheit erhalten. Die Farbkonzentrate (mill bases) und die Lacke besitzen außerdem sehr gutes Fließverhalten bei hoher Pigmentkonzentration und eine hervorragende Flockungsstabilität.

[0034] Erfindungsgemäß hergestellte Perylimid-Pigmente eignen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen natürlichen oder synthetischen organischen Materialien, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, z.B. Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmente als Blends oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% ein.

Mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmenten können die technisch gängigen Einbrennlacke aus der Klasse der Alkyd-Melamin-Harzlacke, Acryl-Melamin-Harzlacke, Polyesterlacke, Highsolidacrylharzlacke, wäßrige Lacke auf Polyurethanbasis sowie Zweikomponentenlacke auf Basis polyisocyanatvernetzbarer Acrylharze und insbesondere Automobil-Metallic-Lacke pigmentiert werden.

[0035] Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z. B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

[0036] Des weiteren sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von

[0037] Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

[0038] Außerdem sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wäßriger und nichtwäßriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

[0039] Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die subtraktive als auch für die additive Farberzeugung, geeignet.

[0040] Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, ein Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat, ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwäßrigen Dispersion (HS) sowie ein wäßriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtons erfolgte nach DIN 55986.

Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (mill base-Rheologie) wurde anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet:

- 5 dünnflüssig
- 4 flüssig
- 3 dickflüssig
- 2 leicht gestockt.
- 1 gestockt

[0041] Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die Viskosität mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt.

Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

Die Bestimmung der Lösemittlechtheit erfolgte nach DIN 55976.

Die Bestimmung der Überlackierbarkeit erfolgte nach DIN 53221.

[0042] In den nachstehenden Beispielen beziehen sich Teile jeweils auf Gewichtsteile und Prozente jeweils auf Gewichtsprozente der so beschriebenen Substanzen.

#### Beispiel 1

[0043] In einem Druckrührgefäß werden 1000 Teile Wasser vorgelegt und unter Rühren 100 Teile Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 60,5 Teile einer 25 %igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Es wird auf 150°C erhitzt und 5 Stunden bei 150°C unter Druck gerührt. Nach dem Abkühlen wird durch eine Wasserdampfdestillation der Ammoniak entfernt. Dann wird Wasser abdestilliert, bis die Suspension gerade noch rührbar ist. Mit 10 %iger wäßriger Natronlauge wird pH 12,1 eingestellt.

Man erhält 1131 Teile Rohpigmentsuspension 8,8 %ig.

#### Beispiel 1a

[0044] Zu 200,8 Teilen einer Rohpigmentsuspension 8,8 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1, werden 9,6 Teile eines Kondensationsproduktes auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin 18,4 %ig zugegeben. Mit 10 %iger wäßriger Natronlauge wird pH 12,1 eingestellt. 100,9 Teile dieser Suspension werden mit 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 12,1 m/s und einer Leistungsdichte von 1,3 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt.

Die Mahlung wird mit weiteren 97,5 Teilen dieser Suspension und 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen nochmals durchgeführt.

Die von den Perlen getrennten Mahlgüter werden vereinigt, mit wäßriger Salzsäure 10 %ig wird pH 1,9 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 16,6 Teile Pigment.

Im PUR-Lack werden rotviolette, transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4-5 bewertet. Die Metalllackierung ist farbstark und farbtief.

#### 5 Beispiel 1b

[0045] 94,1 Teile einer Rohpigmentsuspension 8,8 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1a, werden mit 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s und einer Leistungsdichte von 3,1 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt.

Die Mahlung wird mit weiteren 91,7 Teilen der Rohpigmentsuspension und 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen nochmals durchgeführt.

Die beiden von den Perlen abgetrennten Mahlgüter werden vereinigt, mit wäßriger Salzsäure 10 %ig wird pH 1,9 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Man erhält 14 Teile Pigment.

Im PE-Lack werden rotviolette, transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 57. Die Metalllackierung ist farbstark und farbtief.

#### 20 Beispiel 1c

[0046] Zu 201,7 Teilen einer Rohpigmentsuspension 8,8 %ig, hergestellt gemäß Beispiel 1a, werden 1,8 Teile Pigmentdispersator der allgemeinen Formel (III), wobei in den bivalenten Resten V und W dieser Formel R<sup>5</sup> je eine Ethylengruppe, Y- den Rest -CO<sub>2</sub>-, X+ ein Proton bedeutet und o die Zahl 0 ist, zugegeben. Mit 10-%iger wäßriger Natronlauge wird pH 12,0 eingestellt. 108,2 Teile dieser Suspension werden mit 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper werden in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s und einer Leistungsdichte von 3,1 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt.

Die Mahlung wird mit weiteren 92,3 Teilen dieser Suspension nochmals durchgeführt.

Die beiden von den Perlen getrennten Mahlgüter werden vereinigt, mit wäßriger Salzsäure 10 %ig wird pH 1,9 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 18,1 Teile Pigment.

Im PUR-Lack werden rotviolette, transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4-5 bewertet. Die Metalllackierung ist farbstark und farbtief.

#### 35 Beispiel 2

[0047] Die Beispiele 2a und 2b werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, die Beispiele 2c bis 2f werden in Anlehnung an die DE-A- 20 43 820 hergestellt, die im Vergleich zum erfindungsgemäßen Verfahren den Einsatz von herkömmlichen schnelllaufenden Rührwerkskugelmühlen niedrigerer Energiedichte offenbart.

#### Beispiel 2a

[0048] 10 Teile Rohperylimid, hergestellt gemäß BIOS Final Report Nr. 1484 Seite 21, werden in 90 Teilen Wasser suspendiert. Mit 10%iger wässriger Natronlauge wird pH 12 eingestellt. Nach Zugabe von 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s und einer Leistungsdichte von 3,1 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, mit 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,8 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 9,4 Teile Pigment.

#### Beispiel 2b

[0049] 10 Teile Rohperylimid, hergestellt gemäß BIOS Final Report Nr. 1484 Seite 21, werden in 90 Teilen 7%iger wässriger Natronlauge suspendiert. Nach Zugabe von 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s und einer Leistungsdichte von 3,1 kW/l

Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, mit 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,8 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 9,4 Teile Pigment.

5 Beispiel 2c (Vergleichsbeispiel)

[0050] 50 Teile Rohperylimid, hergestellt gemäß BIOS Final Report Nr. 1484 Seite 21, werden in 260 Teilen Wasser suspendiert, mit 10%iger wässriger Natronlauge wird pH 12 eingestellt. Nach Zugabe von 3045 Teilen Stahlkugeln von Durchmesser 2 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle mit Scheibenrührwerk von Durchmesser 2 mm als Mahlkörper (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 75 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 10,2 m/s und einer Leistungsdichte von 0,45 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, mit 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,8 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 45 Teile Pigment.

15 Beispiel 2d (Vergleichsbeispiel)

[0051] Es wird wie in Beispiel 2c verfahren mit dem einzigen Unterschied, dass nur 15 Minuten gemahlen wird. Man erhält 45 Teile Pigment.

20 Beispiel 2e (Vergleichsbeispiel)

[0052] 70 Teile Rohperylimid, hergestellt gemäß BIOS Final Report Nr. 1484 Seite 21, werden in 451 Teilen 7%iger wässriger Natronlauge suspendiert. Nach Zugabe von 3045 Teilen Stahlkugeln von Durchmesser 2 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle mit Scheibenrührwerk (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 75 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 10,2 m/s und einer Leistungsdichte von 0,45 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, mit 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,8 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 60 Teile Pigment.

30 Beispiel 2f (Vergleichsbeispiel)

[0053] Es wird wie in Beispiel 2e verfahren mit dem einzigen Unterschied, dass nur 15 Minuten gemahlen wird. Man erhält 60 Teile Pigment.

35 Beispiel 2g

[0054] Mit den Pigmenten, hergestellt gemäß der Beispiele 2a bis 2f, werden im HS-Lack Lackierungen hergestellt. Die Lackierungen der Pigmente aus Beispielen 2a und 2b, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, sind im Vergleich zu den Lackierungen der Pigmente aus Beispielen 2c bis 2f im Vollton transparenter, in der Aufhellung farbstärker und im Metallic farbstärker und farbtiefer. Bei Anwendung des Verfahrens gemäß DE-A 20 43 820 werden demnach auch bei einer dreifach längeren Mahldauer (Beispiele 2c und 2e) und deutlich höheren Konzentrationen an Natronlauge (Beispiele 2e und 2f) im Vergleich zum erfindungsgemäßen Verfahren Produkte mit deutlich unterlegenen Eigenschaften erhalten.

45 Beispiel 3

[0055] 10 Teile Rohperylimid, hergestellt gemäß BIOS Final Report Nr. 1484 Seite 21, und 2,2 Teile Presskuchen (23,2 %ig) von Pigmentdispersator, hergestellt gemäß EP-A-0 321 919 Beispiel 17, werden in 88,3 Teilen Wasser suspendiert. Mit 10%iger wässriger Natronlauge wird pH 12,1 eingestellt. Nach Zugabe von 360 Teilen Zirkonmisch-oxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s bei 20°C gemahlen. Die Mahlung wird ein zweites Mal wiederholt und die Suspensionen vereinigt. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 20,2 Teile Pigment.

55 Im HS-Lack werden rotviolette, transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4-5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 77. Die Metalliclackierung ist farbstark und farbtief.

## Beispiel 4

5 [0056] In einem Druckrührgefäß werden 1300 Teile Wasser vorgelegt und unter Rühren 130 Teile Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 78,6 Teile einer 25 %igen wässrigen Ammoniaklösung zugegeben. Es wird auf 150°C erhitzt und 5 Stunden bei 150°C unter Druck gerührt. Nach dem Abkühlen wird durch eine Wasserdampfdestillation der Ammoniak entfernt. Das Rohpigment wird filtriert, gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 127 g Rohperylimid.

## Beispiel 4a

10 [0057] 10 Teile Rohperylimid, hergestellt gemäß Beispiel 4, werden in 85,5 Teilen Wasser und 4,5 Teilen Ethanol suspendiert. Nach Zugabe von 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s bei 20°C gemahlen. Die Mahlung wird dreimal wiederholt und die Suspensionen vereinigt. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, mit 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 2 eingestellt. Dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 39,1 Teile Pigment.

15 19,5 Teile des Pigments werden mit 1,95 Teilen Pigmentdispersator, hergestellt gemäß DE-A-198 35 757 Beispiel 2, mechanisch gemischt.

20 Mit dieser Pigmentzubereitung werden im HS-Lack rotviolette und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 75, die Viskosität beträgt 1,1 sec. Die Metalllackierung ist farbstark und farbtief.

## Beispiel 4b

25 [0058] 10 Teile Rohperylimid, hergestellt gemäß Beispiel 4, werden in 85,5 Teilen Wasser und 4,5 Teilen N-Methylpyrrolidon suspendiert. Nach Zugabe von 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s bei 20°C gemahlen. Die Mahlung wird dreimal wiederholt und die Suspensionen vereinigt. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, mit 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 2 eingestellt. Dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 39 Teile Pigment.

30 Im HS-Lack werden rotviolette und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4-5 bewertet. Die Metalllackierung ist farbstark und farbtief. Im PUR-Lack werden ebenfalls rotviolette und farbstarke Lackierungen erhalten, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Metalllackierung ist farbstark und farbtief.

35

## Beispiel 5

40 [0059] 10 Teile Rohperylimid, hergestellt gemäß BIOS Final Report Nr. 1484 Seite 21, und 0,5 Teile Pigmentdispersator, hergestellt gemäß DE-A-198 35 757 Beispiel 4, werden in 90 Teilen Wasser suspendiert. Mit 10%iger wässriger Natronlauge wird pH 12,4 eingestellt. Nach Zugabe von 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3-0,4 mm als Mahlkörper wird die Suspension in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s bei 20°C gemahlen. Die Mahlung wird ein zweites Mal wiederholt und die Suspensionen vereinigt. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt, mit 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 2 eingestellt. Dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

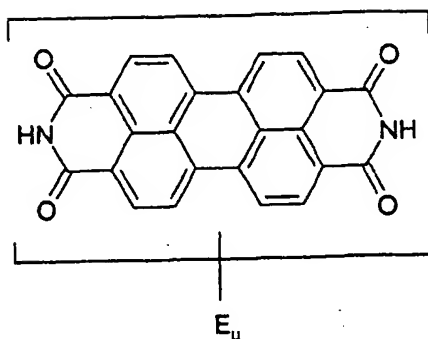
45 Man erhält 20,0 Teile Pigment.

Im PUR-Lack werden rotviolette, transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4 bewertet. Die Metalllackierung ist farbstark und farbtief.

50

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung transparenter Perylimid-Pigmente der Formel (I)



15 worin

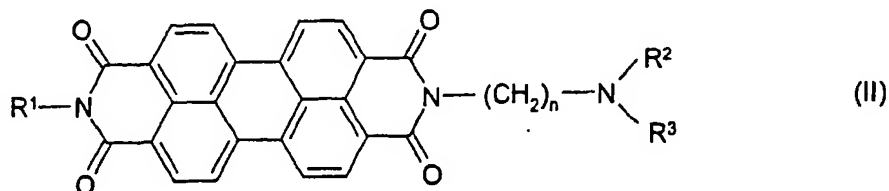
u eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn  $u > 0$  ist,

E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern  $u > 1$  ist, ggf. eine Kombination davon darstellt, **dadurch gekennzeichnet**, dass man ein Perylimid-Rohpigment in einem flüssigen Medium auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm naßvermahlt und das erhaltene Pigment isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Perylimid-Rohpigment durch Verschmelzen von 1,8-Naphthalindicarbonsäureimid mit einem Alkalihydroxid und Oxidation der Leukoform, oder durch Kondensation von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure(salz) oder -carbonsäureanhydrid mit Ammoniak hergestellt worden ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Naßmahlung in einem wäßrigen alkalischen oder neutralen pH-Bereich durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verweildauer des Mahlguts in der Rührwerkskugelmühle 5 bis 60 Minuten, bevorzugt 10 bis 45 Minuten, beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure(salz) oder -carbonsäureanhydrid (Persäure) mit einer mindestens 2-fach molaren Menge Ammoniak und einer mindestens 3-fachen Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Persäure, bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umsetzt und das erhaltene Rohpigment gemäß Anspruch 1 naßvermahlt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine 3- bis 6-fach molare Menge Ammoniak pro Mol Persäure eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine 5- bis 15-fache Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Persäure, eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor der Naßmahlung überschüssiger Ammoniak abdestilliert wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Rohpigment-suspension ohne Zwischenisolierung der Naßmahlung zugeführt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor oder während der Rohpigmentsynthese, vor oder während der Naßmahlung, vor oder während der Isolierung oder Trocknung des Pigments, oder zum trockenen Pigment, oder an mehreren der genannten Zeitpunkte, ein Hilfsmittel aus der Gruppe der Tenside, Pigmentdispergatoren, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Entschäumer, Antistaubmittel, Extruder, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, oder eine Kombination davon, zugegeben wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hilfsmittel in einer Gesamtmenge von 0 bis 40

Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rohpigments, zugegeben werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigmentdispergatoren Verbindungen der Formel (II)



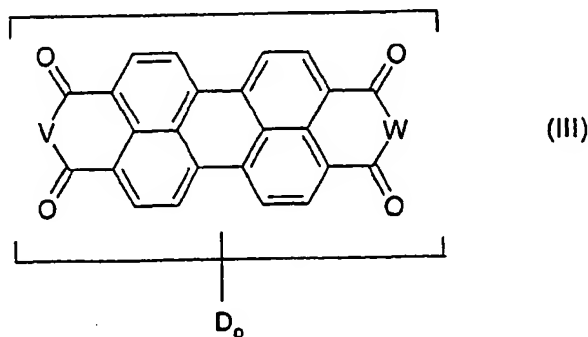
eingesetzt werden, in welcher

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder Aminogruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, die durch 1 bis 4 Chlor- oder Bromatome, eine Phenyl-, Cyan-, Hydroxy-, Carbamoyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe substituiert sein kann oder perfluoriert oder teilfluoriert ist;

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy sein können oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält; und

n eine Zahl von 1 bis 6 ist;

und/oder Verbindungen mit der allgemeinen Formel (III)



eingesetzt werden, in welcher

V einen bivalenten Rest -O-, >NR<sup>4</sup> oder >NR<sup>5</sup>-Y<sup>-</sup> X<sup>+</sup>,

W den bivalenten Rest >NR<sup>5</sup>-Y<sup>-</sup> X<sup>+</sup> bedeutet,

O eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn o > 0 ist,

D ein Chlor- oder Bromatom und, sofern o > 1 ist, ggf. eine Kombination davon darstellt,

R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Phenylazo ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

R<sup>5</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylengruppe steht, die innerhalb der C-C-Kette durch ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -NR<sup>6</sup>-, -S-, Phenyl-, -CO-, -SO<sub>2</sub>- oder -CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>- oder eine chemisch sinnvolle Kombination davon ein- oder mehrfach unterbrochen sein kann und in dem die Reste R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind, die unsubstituiert oder durch einen heterocyclischen

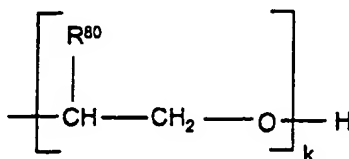
Rest, vorzugsweise vom Imidazol- oder Piperazin-Typ, substituiert sein kann,  
oder R<sup>5</sup> für eine Phenylengruppe steht, die unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ein- oder  
mehrfach substituiert sein kann,

Y<sup>-</sup> einen der anionischen Reste -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder -COO<sup>-</sup> bedeutet, und

X<sup>+</sup> die Bedeutung H<sup>+</sup> oder das Äquivalent



eines Metallkations aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe  
des Periodensystems der chemischen Elemente hat, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist,  
oder ein Ammoniumion N<sup>+</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup> definiert, wobei die Substituenten R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig  
voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe aus der Reihe C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-  
C<sub>30</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyliertes Phenyl oder eine (Poly)alkylenoxygruppe



sind,

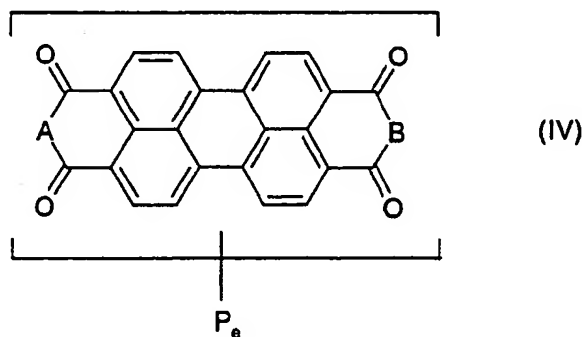
in der R<sup>80</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht und k eine Zahl von 1 bis 30 ist;

und worin als R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch  
Amino, Hydroxy und/oder Carboxy substituiert sein können;

oder wobei die Substituenten R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges  
gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome enthält, bilden können;

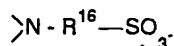
oder wobei die Substituenten R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis sieben-  
gliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome enthält und an dem ggf. zusätzliche  
Ringe ankondensiert sind, bilden können;

und/oder Verbindungen mit der allgemeinen Formel (IV)



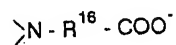
eingesetzt werden, in welcher

A einen kationischen bivalenten Rest der Formel

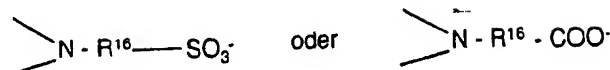


oder





5 und  
B einen anionischen bivalenten Rest der Formel



10

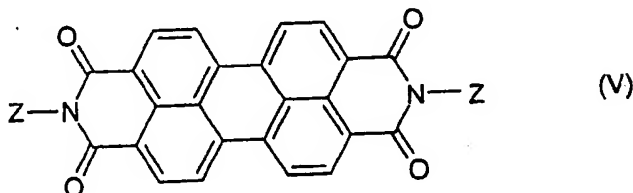
bedeutet,

- 15 e eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn  $e > 0$  ist,  
P ein Chlor- oder Bromatom und, sofern  $e > 1$  ist, ggf. eine Kombination davon darstellt,  
R<sup>13</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylengruppe, eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylengruppe oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-  
Arylengruppe steht,  
R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstitu-  
ierten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylrest be-  
20 deuten, oder  
R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> zusammen mit dem angrenzenden N-Atom ein heterocyclisches Ringsystem bilden, das ggf.  
noch weitere ringangehörige Heteroatome, N, O und/oder S enthält und an das ggf. zusätzliche  
Ringe ankondensiert sind, und  
R<sup>16</sup> eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylengruppe darstellt;

25

und/oder Verbindungen mit der allgemeinen Formel (V)

30



35

eingesetzt werden, in welcher die beiden Reste Z gleich oder verschieden sind und Z die Bedeutung Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>  
oder Z<sup>4</sup> hat, mit der Maßgabe, daß beide Reste Z nicht gleichzeitig Z<sup>4</sup> sind, wobei

40 Z<sup>1</sup> ein Rest der Formel (Va) ist,

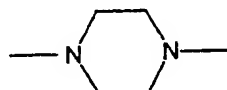


45

worin

X, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest oder  
einen C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylrest bedeuten, der durch 1 bis 4 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste, Hydroxyreste, Hy-  
droxyalkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder durch 1 bis 2 weitere C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylre-  
50 ste substituiert sein kann;  
Y und Y<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine NH-, -O-, N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-Gruppe, oder

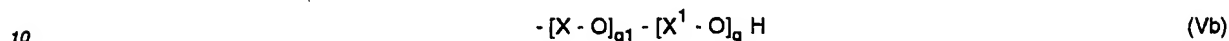
55



bedeuten;  
 q eine Zahl von 1 bis 6;  
 r und s unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 6, wobei r und s nicht gleichzeitig Null sind;

5 und worin

Z<sup>2</sup> ein Rest der Formel (Vb) ist,



worin  
 q<sup>1</sup> eine Zahl von 0 bis 6;

15 und worin

Z<sup>3</sup> ein Rest der Formel (Vc) ist,



25 worin

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy sein können, oder

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält; und

35 X die oben genannte Bedeutung hat;

und worin

40 Z<sup>4</sup> Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl ist, wobei der Phenylring und die Alkylgruppe durch ein oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN, OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Carbamoyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein können, der Phenylring auch durch NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup> substituiert sein kann, wobei R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> die oben genannte Bedeutung haben, oder die Alkylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert ist.

45 13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass man solche anionenaktive, kationenaktive oder nichtionogenen Tenside einsetzt, die bei der Destillation des Ammoniaks und bei der Naßmahlung nicht schäumen.

50 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Tenside Fettsäuretauride, Harzseifen, Ammoniumsalze von Fettaminen oder ein Kondensationsprodukt von Cyanurchlorid, Taurin, N',N-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin einsetzt.

55

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 130 062 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
31.10.2001 Patentblatt 2001/44

(51) Int Cl.7: C09B 5/62, C09B 67/04

(43) Veröffentlichungstag A2:  
05.09.2001 Patentblatt 2001/36

(21) Anmeldenummer: 01101319.0

(22) Anmeldetag: 20.01.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 05.02.2000 DE 10005186

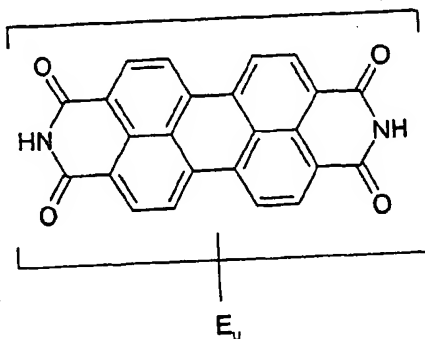
(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Weber, Joachim, Dr.  
65929 Frankfurt am Main (DE)
- Wilker, Gerhard  
64546 Mörfelden-Walldorf (DE)
- Urban, Manfred  
65205 Wiesbaden (DE)
- Böhmer, Martin  
61267 Neu-Anspach (DE)
- Dietz, Erwin, Dr.  
61462 Königstein (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid in transparenter Pigmentform

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung transparenter Perylimid-Pigment der Formel (I)



worin

u ein Wert von 0 bis 8 hat, und wenn  $u > 0$  ist,  
E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern  $u > 1$  ist, ggf. eine Kombination davon darstellt, dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein Perylimid-Rohpigment in einem flüssigen Medium auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer  
Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr  
als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9  
mm naßvermahlt und das erhaltene Pigment isoliert.

EP 1 130 062 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 10 1319

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Incl.7)
D,X	EP 0 678 559 A (HOECHST AG) 25. Oktober 1995 (1995-10-25) * Spalte 3, Zeile 52 - Zeile 53; Anspruch 1; Beispiele * * Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 47 *	1,3,4, 9-11,14	C09B5/62 C09B67/04
X	EP 0 753 544 A (HOECHST AG) 15. Januar 1997 (1997-01-15) * Spalte 4, Zeile 46 - Zeile 47 * * Spalte 5, Zeile 34 - Zeile 39 * * Ansprüche 1,6,8,10,11 * * Spalte 6, Zeile 30 - Zeile 31 *	1,3,4, 9-11	
P,A	EP 0 979 846 A (CLARIANT GMBH) 16. Februar 2000 (2000-02-16) * das ganze Dokument *	1-14	
D,A	DE 16 19 531 A (FARBWERKE HOECHST AG) 11. Februar 1971 (1971-02-11) * Beispiele *	1,3,4	
D,A	EP 0 039 912 A (HOECHST AG) 18. November 1981 (1981-11-18) * Beispiele *	1,3,4, 9-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Incl.7) C09B
D,A	EP 0 366 062 A (HOECHST AG) 2. Mai 1990 (1990-05-02) * Beispiele *	1,3,4, 9-11	
D,A	DE 40 07 728 A (BAYER AG) 12. September 1991 (1991-09-12) * Beispiele *	1,3,4,9	
A	EP 0 662 497 A (HOECHST AG) 12. Juli 1995 (1995-07-12) * Seite 2, Zeile 31 - Zeile 44; Beispiele 8-10 *	1,10,13, 14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>7. September 2001</b>	Prüfer <b>Ketterer, M</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPC FORM 1503 (03.92) (P04003)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 10 1319

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 864 613 A (CLARIANT GMBH) 16. September 1998 (1998-09-16) * Beispiele *	1,3,4, 9-12	
A	EP 0 937 724 A (CLARIANT GMBH) 25. August 1999 (1999-08-25) * Beispiel 2I *	1,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>7. September 2001</b>	Prüfer <b>Ketterer, M</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EP 0 FORM 1503 03 82 (10/01/02)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 1319

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-09-2001

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0678559 A	25-10-1995	DE 4413849 A	26-10-1995
		JP 8041368 A	13-02-1996
		US 5626662 A	06-05-1997
EP 0753544 A	15-01-1997	DE 19618056 A	09-01-1997
		JP 9183916 A	15-07-1997
		US 5800607 A	01-09-1998
EP 0979846 A	16-02-2000	DE 19836714 A	17-02-2000
		JP 2000063688 A	29-02-2000
		US 6174361 B	16-01-2001
DE 1619531 A	11-02-1971	CH 492009 A	15-06-1970
		ES 355122 A	16-11-1969
		FR 1580971 A	12-09-1969
		GB 1202302 A	12-08-1970
		US 3615800 A	26-10-1971
EP 0039912 A	18-11-1981	DE 3018006 A	12-11-1981
		DE 3160040 D	03-03-1983
		JP 1665231 C	19-05-1992
		JP 3029826 B	25-04-1991
		JP 57005756 A	12-01-1982
		JP 3076877 A	02-04-1991
		US 4431806 A	14-02-1984
EP 0366062 A	02-05-1990	DE 3836536 A	10-05-1990
		CA 2001531 A	27-04-1990
		DE 58908911 D	02-03-1995
		JP 2166168 A	26-06-1990
		US 5123966 A	23-06-1992
DE 4007728 A	12-09-1991	DE 59006061 D	14-07-1994
		EP 0446472 A	18-09-1991
		JP 2875039 B	24-03-1999
		JP 4220466 A	11-08-1992
		US 5145964 A	08-09-1992
EP 0662497 A	12-07-1995	DE 4400329 A	20-07-1995
		JP 7268234 A	17-10-1995
		US 5662739 A	02-09-1997
EP 0864613 A	16-09-1998	DE 19709798 A	17-09-1998
		CA 2231523 A	10-09-1998
		JP 11166128 A	22-06-1999
		US 5958129 A	28-09-1999

EPO FORM P04E

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

